# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004830

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-085479

Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



POT 192095/004830

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月23日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-085479

[ST. 10/C]:

[JP2004-085479]

出 願 人 Applicant(s):

ソニー株式会社

2004年12月 8日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





特許願 【書類名】 0490141402 【整理番号】 平成16年 3月23日 【提出日】 特許庁長官殿 【あて先】 【国際特許分類】 CO8F 8/36 COSL 25/00 COSL 69/00 【発明者】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 【住所又は居所】 稲垣 靖史 【氏名】 【特許出願人】 000002185 【識別番号】 ソニー株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 100067736 【識別番号】 【弁理士】 【氏名又は名称】 小池 晃 【選任した代理人】 100086335 【識別番号】 【弁理士】 田村 榮一 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 100096677 【識別番号】 【弁理士】 【氏名又は名称】 伊賀 誠司 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 019530 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1

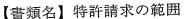
要約書 1

9707387

【物件名】

【物件名】

【包括委任状番号】



## 【請求項1】

樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤において、

芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%~100モル%の範囲で含有し、且つ重量 平均分子量が25000~100000の範囲にされた芳香族ポリマーにスルホン酸 基及び/又はスルホン酸塩基が導入され、

上記スルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基の硫黄成分が 0.001重量%~20重量 %の範囲にされていることを特徴とする難燃剤。

## 【請求項2】

上記芳香族ポリマーは、側鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリスチレン、ス チレンーブタジエン共重合体(ハイインパクトポリスチレン)、アクリロニトリル-スチ レン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩 素化ポリエチレン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体、 アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-エチ レン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂のうちの何れか一種若しくは複数種を含有してい ることを特徴とする請求項1記載の難燃剤。

## 【請求項3】

上記芳香族ポリマーは、主鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリカーボネート 、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート 、ポリスルホンのうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求 項1記載の難燃剤。

#### 【請求項4】

上記芳香族ポリマーは、水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理されるこ とにより、上記スルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入されていることを特徴とす る請求項1記載の難燃剤。

## 【請求項5】

上記スルホン化剤は、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼン スルホン酸のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求項4記載の難燃剤。

## 【請求項6】

上記芳香族ポリマーは、所定の目的で製造及び/又は使用された樹脂回収物であること を特徴とする請求項1記載の難燃剤。

## 【請求項7】

樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃性が付与された難燃性樹脂組成物において

上記難燃剤は、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%~100モル%の範囲で含 有し、且つ重量平均分子量が25000~100000の範囲にされた芳香族ポリマ ーにスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入され、

上記スルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基の硫黄成分が0.001重量%~20重量 %の範囲にされていることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

## 【請求項8】

上記難燃剤は、当該難燃性樹脂組成物中に0.001重量%~30重量%の範囲で含有 されていることを特徴とする請求項7記載の難燃性樹脂組成物。

#### 【請求項9】

上記芳香族ポリマーは、側鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリスチレン、ス チレンーブタジエン共重合体(ハイインパクトポリスチレン)、アクリロニトリル-スチ レン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩 素化ポリエチレン-スチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体、 アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-エチ レン-プロピレン-ジエン-スチレン樹脂のうちの何れか一種若しくは複数種を含有してい ることを特徴とする請求項7記載の難燃性樹脂組成物。

## 【請求項10】

上記芳香族ポリマーは、主鎖に芳香族骨格を有しており、少なくともポリカーボネート 、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート 、ポリスルホンのうちの何れか一種若しくは複数種を含有していることを特徴とする請求 項7記載の難燃性樹脂組成物。

## 【請求項11】

上記芳香族ポリマーは、水分が3重量%未満のスルホン化剤でスルホン化処理されるこ とにより、上記スルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入されていることを特徴とす る請求項7記載の難燃剤。

## 【請求項12】

上記スルホン化剤は、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼン スルホン酸のうちの何れか一種以上であることを特徴とする請求項11記載の難燃性樹脂 組成物。

#### 【請求項13】

上記樹脂組成物は、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合 体、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリフェニ レンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホ ン、熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリル-ブタ ジエンラバー、ナイロンのうちの何れか1種類以上を5重量%以上含有していることを特 徴とする請求項7記載の難燃性樹脂組成物。

## 【請求項14】

上記樹脂組成物及び/又は上記芳香族ポリマーは、所定の目的で製造及び/又は使用さ れた樹脂回収物であることを特徴とする請求項7記載の難燃性樹脂組成物。

#### 【請求項15】

・ ドリップ抑制剤として、フルオロオレフィン樹脂が含有されていることを特徴とする請 求項7記載の難燃性樹脂組成物。

#### 【書類名】明細書

【発明の名称】難燃剤、難燃性樹脂組成物

#### 【技術分野】

## [0001]

本発明は、樹脂組成物に対して難燃性を付与する難燃剤、この難燃剤を含有する難燃性 樹脂組成物に関する。

#### 【背景技術】

## [0002]

近年、有機合成繊維等といった樹脂組成物に対して難燃性を付与する樹脂用難燃剤とし ては、例えば金属水酸化物系(水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム)難燃剤、珪素 系(シリコーン、シリカ)難燃剤、ハロゲン(臭素)系難燃剤、リン系(燐酸エステル、 赤燐等) 難燃剤、等を挙げることができる。

#### [0003]

そして、金属水酸化物系難燃剤は、樹脂中に添加量が多くなるため樹脂の機械的特性を 損ねるといった不具合や、珪素系難燃剤は、適用可能な樹脂組成物が限られるといった不 具合等がある。また、ハロゲン系難燃剤は、動物や母乳から検出されたり、燃焼時に臭素 系ダイオキシン等が発生したりする等といった不具合が生じる虞があることから使用量が 減少傾向にある。

#### [0004]

そこで、これらの難燃剤の代替として現在注目されているのがリン系難燃剤である。し かしながら、このリン系難燃剤は、樹脂組成物を射出成形する時にガスを発生させたり、 樹脂組成物の耐熱性を低下させたりする等といった問題を有している。

#### [0005]

また、例えば樹脂組成物としてポリカーボネート樹脂を用いた場合については、金属塩 タイプの難燃剤であるポリスチレンスルホン酸塩型の樹脂用難燃剤が提案されている(特 許文献1、特許文献2及び特許文献3を参照。)。

## [0006]

しかしながら、これらの提案では、適用可能な樹脂組成物がポリカーボネート樹脂に限 定されることや、難燃効果が不十分であることや、樹脂組成物に略均一に分散されない、 いわゆる相溶性に乏しい等といった問題があり、さらに難燃効果に優れる樹脂用難燃剤が 望まれている。

#### [0007]

特に、特許文献3で提案されている樹脂用難燃剤は、水を吸着し易いアミド基やカルボ キシル基等を有しており、含有された樹脂組成物を長時間保存すると変色して外観を損な わせたり、樹脂自体が脆くなる、いわゆる機械的強度が低下したりするといった問題が生 じる虞がある。

## [0008]

【特許文献1】特開2001-181342号公報

【特許文献2】特開2001-181444号公報

【特許文献3】特開2001-2941号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

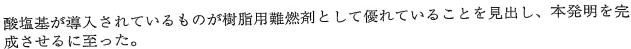
#### [0009]

本発明は、樹脂組成物に対する相溶性に優れ、含有された樹脂組成物を長期保存しても 外観不良や機械的強度の低下が起こることを抑制できる難燃剤、難燃性樹脂組成物を提供 するものである。

# 【課題を解決するための手段】

#### $[0\ 0\ 1\ 0]$

上述した問題を解決するために、発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、所定量の分子量 と芳香族骨格とを併せ持つ芳香族ポリマーに、所定量のスルホン酸基及び/又はスルホン



## [0011]

すなわち、本発明に係る難燃剤は、樹脂組成物に含有させることで当該樹脂組成物に難 燃性を付与し、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%~100モル%の範囲で含有 し、且つ重量平均分子量が25000~10000000範囲にされた芳香族ポリマー にスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入され、スルホン酸基及び/又はスルホン 酸塩基の硫黄成分が0.001重量%~20重量%の範囲にされていることを特徴として いる。

## [0012]

また、本発明に係る難燃性樹脂組成物は、樹脂組成物に難燃剤が含有されることで難燃 性が付与され、難燃剤が、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル%~100モル%の 範囲で含有し、且つ重量平均分子量が25000~1000000の範囲にされた芳香 族ポリマーにスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入され、スルホン酸基及び/又 はスルホン酸塩基の硫黄成分が0.001重量%~20重量%の範囲にされていることを 特徴としている。

## 【発明の効果】

## [0013]

本発明によれば、スルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が所定量導入された所定の分 子量の芳香族ポリマーを難燃剤として用いることで、難燃性を適切に付与することが可能 な樹脂組成物の種類を多くでき、樹脂組成物に難燃剤を略均一に分散させることが可能に なる。

## [0014]

また、本発明によれば、スルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入された所定の分 子量の芳香族ポリマーを難燃剤として樹脂組成物に含有させることで、長期保存したとき に外観不良や機械的強度の低下が起こることのない優れた難燃性樹脂組成物を得ることが できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## [0015]

以下、本発明を適用した難燃剤、難燃性樹脂組成物について詳細に説明する。

#### [0016]

本発明を適用した難燃性樹脂組成物は、例えば家電製品や自動車製品、事務機器、文具 、雑貨、建材、繊維等に用いられる樹脂材料であり、被難燃樹脂である樹脂組成物に難燃 剤が含有されることで難燃性が付与されたものである。

#### $[0\ 0\ 1\ 7]$

難燃性樹脂組成物に含有される難燃剤は、芳香族骨格を有するモノマー単位を1モル% ~100モル%の範囲で含有し、重量平均分子量が25000~1000000範囲 にされた芳香族ポリマーに、所定量のスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入され たものである。そして、難燃剤に含有される芳香族ポリマーは、芳香族骨格を側鎖に有し ていても、主鎖に有していてもどちらでも良い。

#### [0018]

具体的に、側鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーとしては、例えばポリスチレン( PS)、ハイインパクトポリスチレン(HIPS:スチレンーブタジエン共重合体)、ア クリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共 重合体(ABS)、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン樹脂(ACS)、ア クリロニトリル-スチレン-アクリレート共重合体(ASA)、アクリロニトリル-エチレ ンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレ ン-ジエン-スチレン樹脂(AEPDMS)等を挙げることができ、これらのうち何れか一 種若しくは複数種を混合して用いることができる。

## [0019]

また、主鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーとしては、例えばポリカーボネート( PC)、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、 ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリスルホン(PSF)等を挙げることができ 、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いることができる。また、これら の主鎖に芳香族骨格を有する芳香族ポリマーは、他の樹脂等を混合した混合物(アロイ) として用いてよい。具体的に、他の樹脂とのアロイとしては、例えばABS/PCアロイ 、PS/PCアロイ、AS/PCアロイ、HIPS/PCアロイ、PET/PCアロイ、PB T/PCアロイ、PVC/PCアロイ、PLA (ポリ乳酸)/PCアロイ、PPO/PCアロ イ、PS/PPOアロイ、HIPS/PPOアロイ、ABS/PETアロイ、PET/PBT アロイ等の少なくとも1種類以上を挙げることができる。

## [0020]

芳香族ポリマーにおいて、芳香族骨格を有するモノマー単位の含有量は、1モル%~1 00モル%の範囲であり、好ましくは30モル%~100モル%の範囲であり、さらに好 ましくは40モル%~100モル%である。

## [0021]

芳香族骨格を有するモノマー単位が1モル%より少ないと、被難燃樹脂に難燃剤を略均 一に分散させることが困難になったり、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び/又は スルホン酸塩基の導入率が低くなったりすることから、難燃性樹脂組成物に対して適切に 難燃性を付与することができなくなる。

## [0022]

芳香族ポリマーを構成する芳香族骨格としては、例えば芳香族炭化水素、芳香族エステ ル、芳香族エーテル(フェノール類)、芳香族チオエーテル(チオフェノール類)、芳香 族アミド、芳香族イミド、芳香族アミドイミド、芳香族エーテルイミド、芳香族サルホン 、芳香族エーテルサルホンが代表的で、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナン トレン、コロネン等の環状構造を有するものが挙げられる。そして、これら芳香族骨格の 中では、ベンゼン環やアルキルベンゼン環構造が最も一般的である。

## [0023]

芳香族ポリマーに含有される芳香族骨格以外のモノマー単位としては、特に限定はない が、例えばアクリロニトリル、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、シクロペンタジ エン、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、塩化ビニル、α-メチルスチレン 、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸 、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フマール酸、エチレングリコール等が挙げられ、 これらのうちの何れか一種若しくは複数種を用いる。

## [0024]

芳香族ポリマーは、その重量平均分子量が25000~100000の範囲であり 、好ましくは3000~100000の範囲であり、さらに好ましくは50000~ 50000の範囲である。

#### [0025]

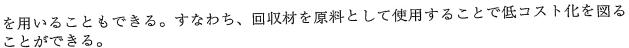
芳香族ポリマーにおいては、重量平均分子量が25000~10000000範囲か ら外れる場合、被難燃樹脂に略均一に難燃剤を分散させることが困難、すなわち相溶性が 低下し、難燃性樹脂組成物に対して適切に難燃性を付与することができなくなる。

## [0026]

このように、芳香族ポリマーでは、重量平均分子量が25000~10000000の 範囲にされることで、被難燃樹脂に対する相溶性が高められ、樹脂中に略均一に分散して 、難燃性樹脂組成物に対して難燃性を略均一且つ適切に付与させることが可能になる。な お、芳香族ポリマーの重量平均分子量は、既知の分子量サンプル(標準品)を用いた検量 線GPC(ゲル浸透クロマトグラフ)測定、溶液粘度測定、光散乱測定等の測定方法によ り容易に得ることができる。

#### [0027]

また、芳香族ポリマーには、例えば使用済みとなった回収材や工場内で排出された端材



## [0028]

上述した芳香族ポリマーにスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基を所定量導入するこ とで、被難燃樹脂に含有させることで高い難燃性を付与できる難燃剤が得られる。そして 芳香族ポリマーにスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基を導入する方法としては、例 えば芳香族ポリマーを所定量のスルホン化剤でスルホン化処理する方法がある。

## [0029]

この場合に芳香族ポリマーをスルホン化処理するのに用いるスルホン化剤としては、例 えば含有する水分が3重量%未満のものが望ましい。具体的に、スルホン化剤としては、 例えば無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、ポリアルキルベンゼンスルホン酸類等を 挙げることができ、これらのうち何れか一種若しくは複数種を混合して用いる。また、ス ルホン化剤としては、例えばアルキル燐酸エステルやジオキサン等のルイス塩基との錯体 物も用いることができる。

## [0030]

スルホン化剤として水分が96重量%の濃硫酸等を用いた場合、芳香族ポリマーをスル ホン化させて難燃剤を製造する際に、ポリマー中のシアノ基が加水分解されて吸水効果の 高いアミド基やカルボキシル基に転換され、これらアミド基やカルボキシル基を含有する 難燃剤が生成される。このようなアミド基やカルボキシル基等を多量に含んだ難燃剤を用 いると、難燃性樹脂組成物に対して高い難燃性を付与することはできるものの、時間経過 とともに外部から水分を吸収して、難燃性樹脂組成物が変色して外観を損なわせたり、樹 脂の機械的強度を劣化させたりするといった不具合の原因になる虞がある。具体的に、特 開2001-2941号公報等で提案されているポリスチレンスルホン酸塩型の難燃剤は この類である。

## [0031]

以上のことを考慮すると、芳香族ポリマーにスルホン化処理を施す方法としては、例え ば芳香族ポリマーを有機溶剤(塩素系溶剤)に溶解した状態の溶液に、所定のスルホン化 剤を所定量添加して反応させる方法がある。この他にも、例えば有機溶媒中に粉末状の芳 香族ポリマーを分散させた状態(非溶解状態)の分散溶液に、所定のスルホン化剤を所定 量添加して反応させる方法がある。さらには、例えば芳香族ポリマーをスルホン化剤に直 接投入して反応させる方法や、粉末状の芳香族ポリマーにスルホン化ガス、具体的には無 水硫酸(S〇3)ガスを直接吹きかけて反応させる方法等もある。これらの方法の中でも 、有機溶剤を使用しない粉末状の芳香族ポリマーにスルホン化ガスを直接吹き付けて反応 させる方法がより好ましい。

#### [0032]

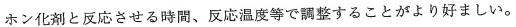
そして、アクリロニトリルースチレン系ポリマーには、例えばスルホン酸基(一SO3 H)の状態、スルホン酸塩基の状態、アンモニアやアミン化合物で中和された状態で導入 される。具体的に、スルホン酸塩基としては、例えばスルホン酸Na塩基、スルホン酸K 塩基、スルホン酸Li塩基、スルホン酸Ca塩基、スルホン酸Mg塩基、スルホン酸Al 塩基、スルホン酸Ζη塩基、スルホン酸Sb塩基、スルホン酸Sη塩基等を挙げることが できる。

#### [0033]

なお、難燃剤においては、芳香族ポリマーに、スルホン酸基よりスルホン酸塩基で導入 された方が、難燃性樹脂組成物に対してより高い難燃性を付与することができる。これら の中でも、スルホン酸Na塩基、スルホン酸K塩基、スルホン酸Ca塩基等が好適である

#### [0034]

また、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基の導入率は、ス ルホン化剤の添加量や、スルホン化剤を反応させる時間や、反応温度や、ルイス塩基の種 類や量等で調整することができる。これらの方法の中でも、スルホン化剤の添加量、スル



## [0035]

具体的には、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基の導入率 は、硫黄成分として0.001重量%~20重量%の範囲であり、好ましくは0.01重 量%~10重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1重量%~5重量%の範囲である

## [0036]

芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基の導入率が硫黄成分で 0.001重量%より低いと難燃成分が少なくなることから難燃性樹脂組成物に対して難 燃性を付与することが困難になる。一方、芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び/又 はスルホン酸塩基の導入率が硫黄成分で20重量%より多くなると、難燃性樹脂組成物が 経時変化(吸水)を受け易くなったり、燃焼時のブルーミング時間が長くなったりするこ とになる。

## [0037]

芳香族ポリマーに対するスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基の導入率は、例えばス ルホン化処理された芳香族ポリマー中に含有される硫黄(S)成分を燃焼フラスコ法等に よって定量分析することで容易に求めることができる。

## [0038]

以上で説明した難燃剤が含有されることで難燃性が付与される樹脂組成物、すなわち難 燃性樹脂組成物の原料となる被難燃樹脂としては、例えばポリカーボネート(PC)、ア クリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS)、ポリスチレン (PS)、アク リロニトリル-スチレン共重合体(AS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフェニレン オキシド (PPO)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンブチレート (PBT)、ポリスルホン(PSF)、熱可塑性エラストマー(TPE)、ポリブタジエ ン(PB)、ポリイソプレン(PI)、ニトリルゴム(アクリロニトリル-ブタジエンラ バー)、ナイロン、ポリ乳酸(PLA)等を挙げることができ、これらのうち何れか一種 類以上を5重量%以上含有している樹脂組成物を用いる。すなわち、これらの被難燃樹脂 は、一種類で用いてもよいし、複数種を混合した混合物(アロイ)として用いてよい。

## [0039]

上述した難燃剤が含有されることで特に効果的に難燃性が付与される被難燃樹脂として は、例えばPC、ABS、(HI) PS、AS、PPO、PBT、PET、PVC、PL A、ABS/PCアロイ、PS/PCアロイ、AS/PCアロイ、HIPS/PCアロイ、P ET/PCアロイ、PBT/PCアロイ、PVC/PCアロイ、PLA(ポリ乳酸)/PCア ロイ、PPO/PCアロイ、PS/PPOアロイ、HIPS/PPOアロイ、ABS/PET アロイ、PET/PBTアロイ等の少なくとも1種類以上の樹脂を挙げることができる。

## [0040]

このように、重量平均分子量が25000~10000000の範囲にされた芳香族ポ リマーにスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入されたものを難燃剤として用いて いることで、難燃性を付与できる被難燃樹脂の種類を多くできる。

## [0041]

そして、被難燃樹脂には、上述した難燃剤と同様、例えば使用済みとなった回収材や工 場内で排出された端材を用いることもできる。すなわち、回収樹脂を原料として使用する ことで低コスト化を図ることができる。

#### [0042]

以上のような構成の難燃性樹脂組成物においては、重量平均分子量が25000~10 00000の範囲にされた芳香族ポリマーにスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が 所定量導入されたものを難燃剤として用いていることから、被難燃樹脂に対する難燃剤の 相溶性が高められ、難燃性を適切に付与することができる。

また、この難燃性樹脂組成物においては、含有される難燃剤が、重量平均分子量が25

000~10000000範囲にされた芳香族ポリマーを水分量3重量%未満のスルホ ン化剤でスルホン化処理することで得られたものであり、難燃剤中に吸水効果の高いアミ ド基やカルボキシル基等が導入されることが抑えられることから、長期保存中に大気中の 水分を吸って変色して外観を損ねたり、機械的強度が低下したりするといった不具合を抑 制できる。

## [0044]

この難燃性樹脂組成物においては、難燃剤の含有量は0.0001重量%~30重量% の範囲であり、好ましくは0.001重量%~10重量%の範囲であり、さらに好ましく は 0.01重量%~5重量%の範囲である。

#### [0045]

難燃剤の含有量が0.0001重量%より少なくなると、難燃性樹脂組成物に対して難 燃性を効果的に付与することが困難になる。一方、難燃剤の含有量が30重量%より多く なると、被難燃性樹脂組成物が逆に燃焼し易くなる。

## [0046]

すなわち、この難燃剤は、被難燃樹脂に少量加えることで難燃性が効果的に付与された 難燃性樹脂組成物を得ることができるものである。

#### [0047]

以上で説明した難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、さらに難燃性を 高める目的で、例えば従来公知の難燃剤等を添加させることもできる。

従来公知の難燃剤としては、例えば有機リン酸エステル系難燃剤、ハロゲン化リン酸エ ステル系難燃剤、無機リン系難燃剤、ハロゲン化ビスフェノール系難燃剤、ハロゲン化合 物系難燃剤、アンチモン系難燃剤、窒素系難燃剤、ほう素系難燃剤、金属塩系難燃剤、無 機系難燃剤、珪素系難燃剤等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混 合して用いることが可能である。

## [0049]

具体的に、有機リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリフェニルフォスフェート 、メチルネオベンジルフォスフェート、ペンタエリスリトールジエチルジフォスフェート 、メチルネオペンチルフォスフェート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエ リスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、 ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチル ピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェート等が挙げられ 、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

## [0050]

ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリス(βークロロエチル)ホス フェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス( $\beta$ ーブロモエチル)ホス フェート、トリス(ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフ ェート、トリス (ジブロモフェニル) ホスフェート、トリス (トリブロモフェニル) ホス フェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、縮合型ポリホスフェート、 縮合型ポリホフホネート等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合 して用いることが可能である。

#### [0051]

無機リン系難燃剤としては、例えば赤燐、無機系リン酸塩等が挙げられ、これらのうち の一種若しくは両方を混合して用いることが可能である。

## [0052]

ハロゲン化ビスフェノール系難燃剤としては、例えばテトラブロモビスフェノールA及 びこのオリゴマー、ビス(ブロモエチルエーテル)テトラブロモビスフェノールA等が挙 げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

## [0053]

ハロゲン化合物系難燃剤としては、例えばデカブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロ

モベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、テトラブロモ無水フタル酸、(テトラブロビ スモフェノール)エポキシオリゴマー、ヘキサブロモビフェニルエーテル、トリブロモフ エノール、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、デカブロモジフェニルオキシド、ハロ ゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート共重合体、ハロゲン化ポリスチレ ン、ハロゲン化ポリオレフィン、塩素化パラフィン、パークロロシクロデカン等が挙げら れ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

## [0054]

アンチモン系難燃剤としては、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化ア ンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種 を混合して用いることが可能である。

#### [0055]

窒素系難燃剤としては、例えばメラミン、アルキル基又は芳香族置換メラミン、メラミ ンシアヌレート、イソシアヌレート、メラミンフォスフェート、トリアジン、グアニジン 化合物、尿素、各種シアヌール酸誘導体、フォスファゼン化合物等が挙げられ、これらの うちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

## [0056]

ほう素系難燃剤としては、例えばほう素酸亜鉛、メタほう素酸亜鉛、メタほう酸バリウ ム等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能 である。

#### [0057]

金属塩系難燃剤としては、例えばパーフルオロアルカンスルホン酸、アルキルベンゼン スルホン酸、ハロゲン化アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、ナフタレン スルホン酸等のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等が挙げられ、これらのうちの何れ か一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

無機系難燃剤としては、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化バリ ウム、水酸化カルシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、塩基性炭酸マグネシウム、 水素化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、酸化アルミニウム 、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛 、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化ニッケル 、酸化銅、酸化タングステン等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン マンガン、スズ、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、タングステン、ア ンチモン等の金属粉、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の 炭酸塩等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが 可能である。

## [0059]

そして、無機系難燃剤の中でも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マグネシ ウムの含水ケイ酸塩であるタルク、塩基性炭酸マグネシウム、マイカ、ハイドロサルサイ ト、アルミ等が難燃性や経済性の観点から好適である。なお、使用済みとなった回収材や 工場内で排出された端材等を無機系難燃剤として用いることができる。

#### [0060]

珪素系難燃剤としては、例えばポリオルガノシロキサン樹脂(シリコーン、有機シリケ ート等)、シリカ等が挙げられ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用 いることが可能である。そして、ポリオルガノシロキサン樹脂としては、例えばポリメチ ルエチルシロキサン樹脂、ポリジメチルシロキサン樹脂、ポリメチルフェニルシロキサン 樹脂、ポリジフェニルシロキサン樹脂、ポリジエチルシロキサン樹脂、ポリエチルフェニ ルシロキサン樹脂やこれら混合物等を挙げることができる。

## [0061]

これらポリオルガノシロキサン樹脂のアルキル基部分には、例えばアルキル基、アルコ キシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基、メルカプト基、エポキシ基

、ビニル基、アリールオキシ基、ポリオキシアルキレン基、水素基、ハロゲン等の官能基 が含有されていても良く、特にアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ビニル基等が含有さ れることが好ましい。

## [0062]

そして、ポリオルガノシロキサン樹脂としては、その平均分子量が100以上、好まし くは500~5000000の範囲であり、その形態については、例えばオイル状、ワニ ス状、ガム状、粉末状、ペレット状のいずれであっても良い。また、シリカについては、 炭化水素系化合物のシランカップリング剤で表面処理されたものが好適である。

## [0063]

以上で説明した従来公知の難燃剤は、その種類や必要とされる難燃性のレベルや被難燃 樹脂の種類によって異なるが、その含有量は、通常、被難燃樹脂に対して0.001重量 %~50重量%の範囲であり、好ましくは0.01重量%~30重量%の範囲であり、さ らに好ましくは0.1重量%~10重量%の範囲である。

## [0064]

また、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、機械的強度の向上や、さ らなる難燃性の向上を図る目的で、例えば従来公知の無機充填剤等を添加させることもで

## [0065]

従来公知の無機充填剤としては、例えば結晶性シリカ、溶融シリカ、アルミナ、マグネ シア、タルク、マイカ、カオリン、クレー、珪藻土、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、ガ ラス繊維、弗化カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、燐酸カルシウム、炭素繊維 、カーボンナノチューブ、チタン酸カリウム繊維等が挙げられ、これらのうちの何れかー 種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。これらの無機充填剤の中でも、タ ルク、マイカ、カーボン、ガラス、カーボンナノチューブを用いることが好ましい。

## [0066]

無機充填剤は、難燃性樹脂組成物に対して0.1重量%~90重量%の範囲、好ましく は0.5重量% $\sim 50$ 重量%の範囲、さらに好ましくは1重量% $\sim 30$ 重量%の範囲で含 有されている。

## [0067]

無機充填剤の含有量が0.1重量%より少なくなると、難燃性樹脂組成物の剛性や難燃 性の改善効果が低くなる。一方、無機充填剤の含有量が90重量%より多くなると、難燃 性樹脂組成物を射出成形する際に溶融した難燃性樹脂組成物の流動性が低下したり、機械 的強度が低下したりするといった不具合が起こる虞がある。

## [0068]

さらに、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、燃焼時のドリップ現象 を抑制する目的で、例えばフルオロオレフィン樹脂等を添加させることもできる。

## [0069]

ドリップ現象を抑制できるフルオロオレフィン樹脂としては、例えばジフルオロエチレ ン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプ ロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン系モノマーとの共重合体等が挙げ られ、これらのうちの何れか一種若しくは複数種を混合して用いることが可能である。

#### [0070]

これらのフルオロオレフィン樹脂の中でも、特にテトラフルオロエチレン重合体等を用 いることが好ましく、その平均分子量は50000以上であり、好ましくは10000 ~2000000の範囲である。なお、フルオロオレフィン樹脂としては、フィブリル 形成能を有するものがより好ましい。

#### [0071]

フルオロオレフィン樹脂は、難燃性樹脂組成物に対して0.001重量%~5重量%の 範囲、好ましくは0.005重量%~2重量%の範囲、さらに好ましくは0.01重量%~ 0.5重量%の範囲で含有されている。

## [0072]

フルオロオレフィン樹脂の含有量が0.001重量%より少なくなると、ドリップ現象 を抑制させることが困難になる。一方、フルオロオレフィン樹脂の含有量が5重量%より 多くなると、ドリップ現象を抑制できる効果が飽和し、コスト高になったり、機械的強度 が低下したりするといった不具合が起こる虞がある。

## [0073]

さらにまた、難燃性樹脂組成物においては、上述した難燃剤の他に、射出成形性、耐衝 撃性、外観、耐熱性、耐候性、剛性等の改善を目的で、例えば酸化防止剤(フェノール系 、リン系、硫黄系)、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、可塑剤、相溶化剤、着色 剤(顔料、染料)、抗菌剤、加水分解防止剤、表面処理剤等を添加させることもできる。

## [0074]

そして、以上で説明した難燃性樹脂組成物は、難燃剤、被難燃樹脂、及びその他の添加 剤等を、例えばタンブラー、リブレンダー、ミキサー、押出機、コニーダ等といった混練 装置にて略均一に分散させた後に、射出成形、射出圧縮成形、押出成形、ブロー成形、真 空成形、プレス成形、発泡成形、超臨界成形等といった成形法により所定の形状に成形さ れた状態で得られる。

## [0075]

そして、難燃性樹脂組成物からなる成形品は、例えば家電製品、自動車、情報機器、事 務機器、電話機、文房具、家具、繊維等の各種製品の難燃性が付与された筐体や部品材と して、種々の分野で用いられる。

## 【実施例】

## [0076]

以下、上述した本発明を実証するための実施例、及び実施例に対して比較するための比 較例について説明する。

## [0077]

先ず、実施例及び比較例に含有される難燃剤として実施サンプル及び比較サンプルを作 製した。

#### [0078]

## 〈実施サンプル1〉

実施サンプル1を作製する際は、先ず、芳香族ポリマーとして重量平均分子量が250 000 (検量線GPC測定にて測定。) のスチレンホモポリマー2.6gを、1,2ージ クロロエタン23.4gを注入した丸底フラスコに投入し、50℃に加熱して溶解させ、 ポリマー溶液を調製した。次に、98%硫酸0.5gと無水酢酸0.6gとの混合液をポ リマー溶液に10分かけて滴下し、滴下後4時間熟成することで芳香族ポリマーに対して スルホン化処理を行った。次に、沸騰した純水に反応液を注入して溶剤分を取り除き、得 られた固体を温純水で3回洗浄した後に、減圧乾燥を行い乾燥した固体を得た。

#### [0079]

このとき、得られた固体について、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、得 られた難燃剤中に含まれる硫黄成分は3.9重量%(スルホン酸基導入率:14モル%) であった。

## [0080]

次に、乾燥した固体を水酸化カリウムで中和した後に、再び乾燥することで、難燃剤を 作製した。すなわち、実施サンプル1は、重量平均分子量が250000の芳香族ポリマ ーにスルホン酸塩基を導入したものである。

## [0081]

## 〈実施サンプル2〉

実施サンプル2を作製する際は、先ず、芳香族ポリマーとして使用済み8mmカセット 透明窓材を粉砕し、83メッシュパスの粉末状となった重量平均分子量が120000( 検量線GPC測定にて測定。) のアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂(アクリロニト リル単位:43モル%、スチレン単位:57モル%)3gを丸底フラスコに投入し、その

まま攪拌した状態で発煙硫酸4gから発生するSO₃ガスを室温下で4時間かけて吹き込 むことで芳香族ポリマーに対してスルホン化処理を行った。次に、フラスコ中にエアーを 送り込むことで丸底フラスコラから残留S〇3ガスを除去し、固体は3回水洗した後に乾 燥した。

## [0082]

このとき、得られた固体について、燃焼フラスコ法による元素分析を行ったところ、得 られた難燃剤中に含まれる硫黄成分は2.1重量%(スルホン酸基導入率:9.4モル% ) であった。

## [0083]

次に、乾燥した固体を水酸化ナトリウムで中和した後に、再び乾燥することで、淡黄色 固体からなる難燃剤を作製した。すなわち、実施サンプル2は、重量平均分子量が120 000の芳香族ポリマーにスルホン酸塩基を導入したものである。

## [0084]

〈実施サンプル3〉

実施サンプル3では、難燃剤として重量平均分子量が7000のポリスチレンスルホ ン酸ソーダ(硫黄成分:14.1重量%)を用いる。

#### [0085]

〈実施サンプル4〉

実施サンプル4では、難燃剤として重量平均分子量が50000のポリスチレンスル ホン酸ソーダ(硫黄成分:13.9重量%)を用いる。

## [0086]

〈実施サンプル5〉

実施サンプル5では、芳香族ポリマーとして工場で排出されたMDディスク回収品を粉 砕し、83メッシュパスの粉末状となった重量平均分子量が31000(検量線GPC測 定にて測定。)のポリカーボネートを用いたこと以外は、上述した実施サンプル2と同様 にして白色固体からなる難燃剤を得た。すなわち、実施サンプル5は、重量平均分子量が 3 1 0 0 0 の芳香族ポリマーにスルホン酸塩基を導入したものである。そして、得られた 難燃剤を上述した実施サンプル1と同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定し たところ、硫黄成分は0.31重量%であった。

## [0087]

〈実施サンプル6〉

実施サンプル6では、芳香族ポリマーとしてパウダー状で重量平均分子量が50000 (検量線GPC測定にて測定。) のポリ (2,6-ジメチルーp-フェニレンオキシド) を用いたこと以外は、上述した実施サンプル2と同様にして茶色固体からなる難燃剤を得 た。すなわち、実施サンプル6は、重量平均分子量が50000の芳香族ポリマーにスル ホン酸塩基を導入したものである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル1と 同様にして、難燃剤中に含有される硫黄成分を測定したところ、硫黄成分は2.3重量% であった。

## [0088]

〈比較サンプル1〉

比較サンプル1では、芳香族ポリマーとして重量平均分子量が9000のポリスチレン を用いたこと以外は、上述した実施サンプル1と同様にして難燃剤を得た。すなわち、比 較サンプル1は、重量平均分子量が9000芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入した ものである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル1と同様にして、難燃剤中 の硫黄成分を測定したところ、4.1重量%であった。

## [0089]

〈比較サンプル2〉

比較サンプル2では、芳香族ポリマーとして重量平均分子量が2000のポリスチレ ンを用いたこと以外は、上述した実施サンプル2と同様にして難燃剤を得た。すなわち、 比較サンプル2は、重量平均分子量が2000の芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入

したものである。そして、得られた難燃剤を上述した実施サンプル1と同様にして、難燃 剤中の硫黄成分を測定したところ、2.0重量%であった。

## [0090]

〈比較サンプル3〉

比較サンプル3では、難燃剤として重量平均分子量が18000のポリスチレンスルホ ン酸ソーダ(硫黄成分:14.0重量%)を用いる。

## [0091]

次に、以上のようにして得られた実施サンプル及び比較サンプル、すなわち難燃剤を所 定の被難燃樹脂に含有させて実施例及び比較例を作製した。

#### [0092]

〈実施例1〉

実施例1では、被難燃樹脂としてポリカーボネート樹脂(ビスフェノールA型)(以下 、PCと記す。)を99.8重量部と、難燃剤として実施サンプル1を0.1重量部と、 ドリップ抑制剤としてポリテトラフルオロエチレン(フィブリル形成性)(以下、PTF Eと記す。)を0.1重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製し、この難燃性樹脂前 駆体を押出機に供給して所定の温度で混練し、ペレット化した後、このペレットを射出成 形機に投入して所定の温度で射出形成して厚みが1.5mmの難燃性樹脂組成物からなる 短冊状の試験片を形成した。

#### [0093]

〈実施例2〉

実施例2では、被難燃樹脂としてPCを99.8重量部と、難燃剤として実施サンプル 2を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性 樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成 した。

## [0094]

〈実施例3〉

実施例3では、被難燃樹脂としてPCを99.4重量部と、難燃剤として実施サンプル 3を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性 樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成 した。

#### [0095]

〈実施例4〉

実施例4では、被難燃樹脂としてPCを99.4重量部と、難燃剤として実施サンプル 4を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性 樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成 した。

#### [0096]

〈実施例5〉

実施例5では、被難燃樹脂としてPCを99.85重量部と、難燃剤として実施サンプ ル5を0.05重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難 燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を 形成した。

## [0097]

〈実施例6〉

実施例6では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びアクリロニトリル-ブタジエン-ス チレン共重合樹脂(アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン=24/20/56: 重量比) (以下、ABS樹脂と記す。) 15重量部と、難燃剤として実施サンプル2を0 . 4重量部と、その他の難燃剤である珪素系難燃剤としてポリメチルフェニルシロキサン (以下、SIと記す。)を0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量 部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして 短冊状の試験片を形成した。

## [0098]

〈実施例7〉

実施例7では、被難燃樹脂としてPC89重量部及びゴム変性ポリスチレン(ポリブタ ジエン/ポリスチレン=10/90:重量比) (以下、HIPS樹脂と記す。) 10重量 部と、難燃剤として実施サンプル1を0.5重量部と、その他の難燃剤としてSIを0. 3 重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを 0. 2 重量部とを混合して難燃性樹脂前駆 体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

## [0099]

〈実施例8〉

実施例8では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びポリエチレンテレフタレート(以 下、PETと記す。) 15重量部と、難燃剤として実施サンプル5を0.4重量部と、そ の他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量 部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして 短冊状の試験片を形成した。

#### [0100]

〈実施例9〉

実施例9では、被難燃樹脂としてPC49重量部及びポリ乳酸(以下、PLAと記す。 ) 50重量部と、難燃剤として実施サンプル2を0.3重量部と、その他の難燃剤である SIを 0. 4 重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを 0. 3 重量部とを混合して難燃 性樹脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形 成した。

## [0101]

〈実施例10〉

実施例10では、被難燃樹脂としてPC89重量部及びHIPS樹脂10重量部と、難 燃剤として実施サンプル6を0.3重量部と、その他の難燃剤としてSIを0.4重量部 と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.3重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製 したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

## [0102]

〈比較例1〉

比較例1では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル1 を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹 脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成し た。

## [0103]

〈比較例2〉

比較例2では、被難燃樹脂としてPC99.8重量部と、難燃剤として比較サンプル2 を0.1重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹 脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成し た。

#### [0104]

〈比較例3〉

比較例3では、被難燃樹脂としてPC99. 4重量部と、難燃剤として比較サンプル3 を0.5重量部と、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.1重量部とを混合して難燃性樹 脂前駆体を調製したこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成し

## [0105]

〈比較例4〉

比較例4では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びABS樹脂15重量部と、難燃剤 として比較サンプル1を0.4重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、

出証特2004-3112154

ドリップ抑制剤としてPTFEを 0.2 重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製した こと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

## [0106]

〈比較例 5 〉

比較例5では、被難燃樹脂としてPC89重量部及びHIPS樹脂10重量部と、難燃 剤として比較サンプル2を0.5重量部と、その他の難燃剤としてSIを0.3重量部と 、ドリップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製し たこと以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

## [0107]

〈比較例 6〉

比較例6では、被難燃樹脂としてPC84重量部及びPET15重量部と、難燃剤とし て比較サンプル3を0.4重量部と、その他の難燃剤であるSIを0.4重量部と、ドリ ップ抑制剤としてPTFEを0.2重量部とを混合して難燃性樹脂前駆体を調製したこと 以外は、上述した実施例1と同様にして短冊状の試験片を形成した。

#### [0108]

次に、得られた各実施例及び各比較例について、燃焼性試験を行った。

## [0109]

ここでの燃焼性試験は、UL94(アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト9 4)のV-0、V-1、V-2規格に従って垂直燃焼試験を行った。具体的には、各実施 例及び各比較例の試験片を各5個ずつ用意し、略垂直状に指示した短冊状試験片に対して 下側からバーナー炎をあてて10秒間保ち、その後、バーナー炎を短冊状試験片から離す 。炎が消えれば直ちにバーナー炎をさらに10秒間あてた後、バーナー炎を離す。このと き、1回目と2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間、2回目の接炎終了後の有炎燃焼持 続時間及び無炎燃焼持続時間の合計、5本全ての試験片の有炎燃焼時間の合計、燃焼滴下 物の有無で判定する。そして、V-0規格は、1回目、2回目ともに10秒以内に、V-1、V-2規格は、1回目、2回目ともに30秒以内に有炎燃焼を終えたときである。ま た、2回目の有炎燃焼持続時間と無炎燃焼持続時間との合計がV-0規格は30秒以内、 V-1及びV-2規格は60秒以内である。さらに、5本の試験片の有炎燃焼時間の合計 がV-0規格は50秒以内、V-1及びV-2規格は250秒以内である。さらにまた、 燃焼落下物は、V-2規格のみに許容される。すなわち、UL燃焼試験法(UL94)に おいては、V-0、V-1、V-2規格の順で難燃性が高くなる。

## [0110]

以下、表1に、各実施例及び各比較例における燃焼性試験について評価した結果を示す

[0111]

## 【表1】

実施例1 99.8 —   実施例2 99.4 —   実施例3 98.5 —   実施例3 89 —   生校例1 99.8 —   比較例1 99.8 —   比較例3 99.4 —   上較例3 99.4 —   上較例3 99.4 —	_			難燃剤	j	難燃剤	ドリップ	燃焼性
99.8	PS PET	PLA	種類	含有量 (重量%)	光光 を 大	(SI) (重量》)	抑制剤 (重量%)	武頻 (UL94)
99.8 — 99.4 — 99.4 — 49 — 49 — 49 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 9	1		実施sp1	0.1	250000	1	0.1	V-0規格/合格
99.4 — 99.85 — 99.85 — 49 — 49 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.4 — 99.8 — 99.4 — 99.8 — 99.4 — 99.8 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4	1	ı	実施sp2	1.0	120000	1	0.1	V-0規格/合格
99.45 — 99.85 — 99.85 — 99.85 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.8 — 99.4 — 99.8 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4 — 99.4		1	実施sp3	0.5	70000	ì	0.1	V-0規格/合格
99.85 — 84 15 89 — 84 — 49 — 89.8 — 99.8 — 99.4 — 99.4 —	1	1	実施sp4	0.5	500000	l	0.1	V-0規格/合格
89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89	1		実施sp5	0,05	31000	1	0.1	V-0規格/合格
89 49 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89 89	1	1	実施sp2	0.4	120000	0.4	0.2	V-0規格/合格
84	1 0	1	実施sp1	0.5	250000	0.3	0.2	V-0規格/合格
89	1 5	1	実施sp5	0.4	31000	0.4	0.2	V-1規格/合格
99.8 99.4 99.4	1	<u>8</u>	実施sp2	0.3	250000	0.4	0.3	V-1規格/合格
99.8	1	1	apple	0.3	20000	0.4	0.3	V-0規格/合格
99.8	2 1	1	比較sp1	1.0	0006	,	0.1	V-1規格/不合格
99.4	1	1	比較sp2	0.	20000	1	0.1	V-1規格/不合格
_	1		比較sp3	0.5	18000	1	0.1	V-1規格/不合格
比較例4 84 15	1	1	比較sp1	0.4	0006	0.4	0.2	V-2規格/不合格
1 68	9		比較sp2	5 0.5	20000	0.3	0.2	V-2規格/不合格
比較例6 84	15	1	比較sp3	3 0.4	18000	0.4	0.2	V-2規格/不合格

[0112]

表1に示す評価結果から、重量平均分子量が31000~50000の範囲にある芳 香族ポリマーにスルホン酸基が導入させた難燃剤を含有する実施例1~実施例10は、重 量平均分子量が9000~20000の範囲にある芳香族ポリマーにスルホン酸基が導入 させた難燃剤を含有する比較例1~比較例6に比べ、難燃性が優れていることがわかる。

## [0113]

各比較例では、燃え易いものと燃えにくいものとが発生した。これは、各比較例におい 出証特2004-3112154

て、難燃剤が難燃性樹脂組成物中に略均一に分散されていない、すなわち難燃剤の被難燃 樹脂に対する相溶性が低下しているからである。

## [0114]

これらに対し、各実施例では、重量平均分子量が31000~50000の範囲にあ る芳香族ポリマーにスルホン酸基を導入した難燃剤を用いることで、難燃剤の被難燃樹脂 に対する相溶性が高められ、難燃剤が難燃性樹脂組成物中に略均一に分散されて適切に難 燃性が付与される。

## [0115]

また、表1に示す評価結果から、各実施例は、難燃剤を被難燃樹脂に少量加えることで 難燃性が効果的に付与されていることがわかる。

## [0116]

以上ことから、難燃性樹脂組成物を作製するに際して、重量平均分子量が31000~ 50000の範囲にある芳香族ポリマーにスルホン酸基が導入されたものを難燃剤とし て被難燃樹脂に含有させることは、難燃性が適切に付与された優れた難燃性樹脂組成物を 得る上で大変重要であることがわかる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 難燃性を高める。

重量平均分子量が25000~10000000の範囲にある芳香族ポリ 【解決手段】 マーに所定量のスルホン酸基及び/又はスルホン酸塩基が導入させたものを被難燃樹脂に 含有させることで、難燃性を高めることができる。

【選択図】 なし

特願2004-085479

出願人履歴情報

識別番号

[.0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 1990年 8月30日 新規登録 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社